

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-119007

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

(51)Int.Cl. G02B 5/00
G02B 1/11
G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 09-279224

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
ULVAC SEIMAKU KK

(22)Date of filing : 13.10.1997

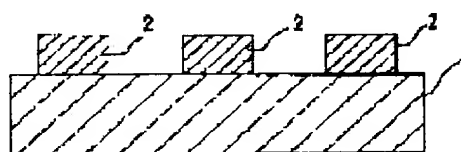
(72)Inventor : TANAKA KEIJI
TSUKAMOTO TAKETO
HONDA SATOSHI
SASAKI TAKAHIDE

(54) BLANK AND BLACK MATRIX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a blank having excellent productivity, high light shieldability and excellent low reflectivity by providing this blank with light shielding layers 2 contg. molybdenum and titanium.

SOLUTION: The black matrix is constituted by forming light shielding layers 2 on a transparent substrate 1. At this time, the blank and black matrix have the light shielding layers 2 contg. at least the molybdenum(Mo) and the titanium(Ti). The light shielding layers 2 are composed of an alloy contg. the Mo alone or its compd. and the Ti alone or its compd. If the layers contain the Mo alone without the Ti, chemical resistances, such as water resistance and alkali resistance, are inferior but these resistances are improved by adding the Ti to the layers. The Ti is preferably incorporated into the layers at 10 atm.% in order for the layers to sufficiently exhibit the resistance effects. If the layers contain the Ti alone without the Mo, a wet etching property degrades and patterning is difficult and, therefore, such compsn. is undesirable. The compsn. ratio of the Ti is preferably set at 35 atm.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-119007

(43)公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 2 B 5/00
1/11
5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1335 5 0 0

F I
G 0 2 B 5/00 B
5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1335 5 0 0
G 0 2 B 1/10 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-279224

(22)出願日 平成9年(1997)10月13日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71)出願人 000101710

アルバック成膜株式会社

埼玉県秩父市大字寺尾2804番地

(72)発明者 田中 啓司

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 塚本 健人

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外11名)

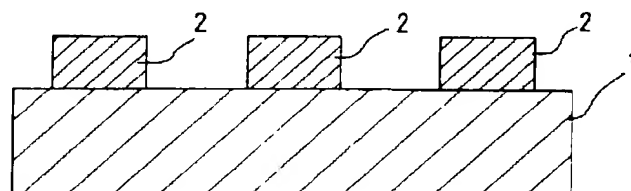
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブランクス及びブラックマトリクス

(57)【要約】

【課題】 環境上の問題がなく、対化学薬品性や耐水性などの耐性を有すると共に、従来からのCrウェットエッチング溶液によるパターン作製が可能で、生産性に優れ、高い遮光性、優れた低反射性を有するブランクス及びブラックマトリクス。

【解決手段】 モリブデンとチタンを含有してなる遮光層2を有することを特徴とするブランクス。高い遮光性を有し、しかも、高い耐水性、耐アルカリ性、耐酸性を発揮し、高い耐久性と良好なコントラスト及び高い解像度を発揮するカラーフィルタを実現することができる。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデンとチタンを含有してなる遮光層を有することを特徴とするブラックス。

【請求項2】 モリブデンとチタンを含有してなる遮光層と、モリブデンとチタンを含有し、前記遮光層よりも酸素を多く含有し光学定数の消費係数が小さい反射防止層とを有することを特徴とするブラックス。

【請求項3】 前記遮光層におけるモリブデンとチタンの比率が90:10～65:35（原子量比）であることを特徴とする請求項1または2記載のブラックス。

【請求項4】 前記請求項1～3のいずれかに記載のブラックスからなることを特徴とするブラックマトリクス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は遮光体に関するもので、特に、液晶カラーディスプレイ装置等のフラットパネルディスプレイ（FPD）のカラーフィルタに用いられるブラックマトリクス及びその為のブラックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、カラーフィルタは液晶ディスプレイ装置を始めとする多くの分野にて広く用いられている。通常、カラーフィルタは赤、緑、青等の複数色の画素を透明基板上に配列したものである。カラーフィルタにおいては、良好なコントラストの画像を得るために、各画素間に黒色のブラックマトリクスを形成することが行なわれている。このブラックマトリクスは、TF-T駆動方式の液晶表示に用いられるトランジスターの誤動作を防ぐ効果も発揮する。ブラックマトリクスは、基板上に一樣に形成した薄層状の遮光体であるブラックスを設け、次いで、このブラックスに対し、エッチング処理等を施して部分的にブラックスを除去した開口部分と、その開口部分に相補的に残る残存部分とを所定パターン状に形成することで製造される。尚、ブラックスとブラックマトリクスとは、このようにパターン状とされているかの有無だけが相違するものなので、以下、ブラックスとブラックマトリクスとは、特別に両者を区別しない限り、同等物として扱う。

【0003】ブラックマトリクスには、高い遮光性が要求され、透過光の光学濃度（O.D.）が3.5以上（透過率0.03%以下）であることが必要とされている。その為、ブラックスないしブラックマトリクスとして、例えば、クロム、ニッケル、アルミニウム等の金属あるいは金属化合物からなる薄膜が蒸着法やスパッタ法などの真空成膜法等を利用して形成されている。中でも、遮光性の高いクロム金属の単層薄膜が広く用いられている。しかしながら、金属薄膜、特にクロム薄膜は反射率（約50%）が高く、透過型の液晶ディスプレイに、この金属薄膜を用いたカラーフィルタを搭載した場合、強

2

い外光がカラーフィルタに入射したときに、表示品位が著しく低下してしまうという問題がある。そこで、この問題を解決する為に、例えば、特開平8-29768号公報には、透明基板の表面にクロムの酸化物からなる反射防止膜を形成し、さらにその表面に、クロム金属からなる遮光膜を積層した2層構成のブラックマトリクスが開示されている。また、特開平8-36171号公報には、透明基板上にクロムを主成分とする2種類の反射防止膜と、クロムを主成分とする遮光膜とを設けた3層構成のブラックマトリクスが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したCrを含有するブラックマトリクスの作製においては、その光リソグラフィーによるパターン作製工程でのウェットエッチングに用いられるエッチング液中にCrが溶出するという不具合がある。特に6価のCrは環境問題上好ましくなく、溶液の維持、管理に多大の労力が必要となり、廃液の処理にも多大なコストを要する。そこで、Cr以外の金属材料を用いたブラックマトリクスが種々研究されているが、Crのような高い遮光性と低反射性を発揮させることができないか、または、ウェットエッチングによるパターン加工が困難であったり、また、耐酸性や耐アルカリ性等の耐化学薬品性が不十分などと、ブラックマトリクスに適した金属材料は見い出されていなかった。例えば、特開平8-220522号公報には、透明基板の表面に、Mo化合物からなる層と、その上に、Mo及び/又はMo化合物からなる層とを形成したブラックマトリクスが開示されている。しかし、このMoからなる遮光材料は、耐アルカリ性や耐水性が弱い為、リソグラフィー工程でのレジストの現像、剥離に用いるアルカリ溶液や純水に対する耐性に乏しく、ブラックマトリクスのパターン製造工程や、カラーフィルタの製造工程に耐用できない。

【0005】また、上述した金属製ブラックマトリクスに生じる反射の問題に加えて、生産性や環境汚染等の観点から、樹脂製ブラックマトリクスが提案されている。これは、顔料を分散させた樹脂溶液を基板上に塗布し、光リソグラフィーによりパターン形成するものである。しかしながら、この樹脂製ブラックマトリクスであると、顔料濃度を高めることが困難で、光学濃度3.5以上を得るためには1 μ m以上の膜厚を要する。しかし、そのような厚いブラックマトリクスを形成すると、カラーフィルタの表面に段差が生じて平坦性が損なわれ、解像度が低下してしまうという問題があった。

【0006】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、環境上の問題がなく、耐化学薬品性や耐水性などの耐性を有すると共に、従来からのCrウェットエッチング溶液によるパターン作製が可能で、生産性に優れ、高い遮光性、優れた低反射性を有するブラックス及びブラックマトリクスを提供するものである。

3

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のブラックスは、モリブデンとチタンを含有してなる遮光層を有するものである。この際、この遮光層の他に、モリブデンとチタンを含有し、遮光層よりも酸素を多く含有して光学定数の消費係数が小さい反射防止層をも有することが望ましい。遮光層としては、モリブデンとチタンの比率が90：10～65：35（原子量比）であるものが望ましい。本発明のブラックマトリクスは、これらのブラックスからなるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のブラックス及びブラックマトリクスは、少なくともモリブデン（Mo）とチタン（Ti）とを含有してなる遮光層を有してなるものである。この遮光層は、Moの単体若しくは化合物と、Tiの単体若しくは化合物とを含有した合金で構成される。Tiがなく、Moだけであると、耐水性や耐アルカリ性（特に耐水酸化ナトリウム性）などの耐化学薬品性が劣るものの、Tiを添加することにより、これらの耐性が向上する。この耐性効果を十分に発揮させる為にはTiは10原子%以上とすることが望ましい。また、Moがなく、Tiだけであると、汎用されているCrウェットエッチング溶液を用いたウェットエッチング性が低下しパターン加工が困難になるので好ましくなく、Tiの組成比は35原子%以下とすることが望ましい。したがって、MoとTiの組成比（原子%）は90：10～65：35であることが望ましく、85：15～70：30であることがより望ましい。

【0009】この遮光層は、MoとTiとのみから構成しても良いが、本発明の特長を失わない範囲内で他の元素を含有していても良い。例えば、ジルコニウム（Zr）やハフニウム（Hf）を添加することにより、耐アルカリ性をより向上させることができるようになる。これらの添加物は10原子%以下とすることが好ましい。このMoとTiを主成分とする遮光層を有するブラックマトリクスであると、可視光領域において光学濃度を3.5以上に保つことができ、1μm未満の薄い薄膜としても高い遮光性を発揮する。しかも、Crを必要としないので、環境上も望ましく、かつ、総合的な製造コストの低減を図ることもできる。しかも、高い耐水性、耐アルカリ性、耐酸性を発揮し、高い耐久性と良好なコントラスト及び高い解像度を発揮するカラーフィルタを実現することができる。

【0010】ブラックマトリクスは、上述した遮光層だけで構成しても良いが、他の層との多層構成としても良い。そのような場合、遮光層よりも光学定数の消費係数が小さい反射防止層が含まれていることが望ましい。すなわち、図1に示すように、透明基板1上に遮光層2のみを形成してこれをブラックマトリクスとしても良いし、また、図2に示すように反射防止層3と遮光層2の

4

(3)

2層構成のブラックマトリクス、図3に示すように第1反射防止層3a及び第2反射防止層3bと遮光層2の3層構成のブラックマトリクス、またはそれ以上の多層構成のものとしても良い。種々の層構成の組合わせによって、ブラックマトリクスとしての反射率特性を変化させることができる。

【0011】そのような光学定数の消費係数が小さい反射防止層としては、例えば、遮光層と同様にモリブデンとチタンを主成分とした合金膜であって、これにさらに酸素を含有させ、その酸素含有量を遮光層よりも多くしたものが好ましい。酸素含有量を増やすことにより、容易に、光学定数 $n - ik$ （ n は屈折率、 k は消費係数）を変えることができるので、反射防止層の設計が容易である。波長550nmにおいて、反射防止層の屈折率 n は、3.6未満であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましく、消費係数 k は2.0未満であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。そのような反射防止層であると、可視光領域において広く反射率を低く抑えることが可能であり、しかも、遮光層の製造手段を殆ど流用できるので、製造効率が高く、低コストで遮光層と反射防止層とを有するブラックマトリクスを製造できる。このモリブデンとチタンを主成分とした反射防止層においても、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性、ウェットエッチング性等を良好とする為、その組成比は、Mo：Ti＝90：10～65：35（原子量比）とすることが望ましい。

【0012】遮光層と反射防止層を設ける場合には、ガラス基板側から入射した光の反射を防ぐ為に、ガラス基板側に反射防止層を配置させる。また、反射防止層を複数設ける場合には、ガラス基板側から入射した光の反射を防ぐ為に、ガラス基板に近い方に、より消費係数の小さい層を配置させる。層中に酸素を含ませることにより、耐水性や耐アルカリ性は低下する傾向にあるが、遮光層の成膜後においては、遮光層が保護層としてはたらくので、遮光層ほどの高い耐性は必要とされない。これら遮光層ならびに反射防止層の厚さは、それらの遮光機能ならびに反射防止機能が十分に確保される範囲内のものとされるが、できるだけ薄い方が平坦なカラーフィルタとすることができ、画素との干渉が低減し、解像度を高めることができる。

【0013】遮光層ならびに反射防止層の形成およびブラックスないしブラックマトリクスの製造は、周知のスパッタリング法およびフォトリソグラフィ法を適用することにより容易になされる。TiとMoの組成比の調整はスパッタリングターゲットの組成比を調整することによりなされ得るが、TiターゲットとMoターゲットを個々に用いてそれぞれに印加する電圧を調整して成膜速度を制御することによってもなされ得る。反射防止層に酸素を含ませるため、反射防止層の形成時のスパッタリングガスには、Arガス等の不活性ガスとO₂ガスの

(4)

5

混合ガスを用いることが適当であるが、 O_2 以外にもOを含むガス、例えば CO_2 ガス等を適用することもできる。Arガスに反応性ガスとして N_2 、 NO 、 CH_4 等を添加することでも得られる遮光層ならびに反射防止層の光学定数を調整することもできる。但し、反応ガス中にNを含めると酸化膜の調製が容易になるものの、層中にNが含まれると、耐水性や耐アルカリ性が低下する傾向にある。また、遮光層ならびに反射防止層の光学定数は、スパッタリング時の反応性ガスの調整以外の方法によっても調整することができる。例えば、炭素、銅、ニオブウム、タングステン、白金などの元素と、モリブデン又はチタンとの合金をターゲットとしてスパッタリングすることによっても良い。これら遮光層ならびに反射防止層の形成条件は、光学定数のみならず、耐水性、耐化学薬品性およびエッチング性などの性能バランスを崩さないように調整される。

【0014】

【実施例】TiとMoの組成比を種々の値に変えて薄膜を形成し、その得られた薄膜について、耐水性、耐NaOH性、耐KOH性、耐硫酸性、耐塩酸性、ウェットエッチング性について試験した。薄膜はスパッタリング法によりガラス基板上に形成したもので、TiターゲットとMoターゲットを用意し、それぞれに印加する電圧を変え、成膜速度を調整することにより表1に示す各種の組成比の薄膜を形成した。スパッタリングガスとしては、アルゴンガスを用いた(Ar:25sccm、0.48 *

*Pa)。

【0015】

【表1】

サンプルNo.	ICP分析結果(原子%)	
	Ti	Mo
TM-0	0.0	100.0
TM-1	4.0	96.0
TM-2	9.4	90.6
TM-3	12.7	87.3
TM-4	17.0	83.0
TM-5	21.2	78.8
TM-6	26.5	73.5
TM-7	29.1	70.9
TM-8	39.0	61.0

【0016】また、MoとTiの組成比をTM-4と同じ(Mo:Ti=83:17)にしておいて、スパッタリングガスを表2に示すように変更したものについても同様の試験を行なった。

【表2】

サンプルNo.	スパッタリングガス(比率(sccm))
TM-4(N4)	Ar+N ₂ (21:4)
TM-4(N8)	Ar+N ₂ (17:8)
TM-4(O5)	Ar+O ₂ (20:5)
TM-4(O10)	Ar+O ₂ (15:10)

【0017】耐水性、耐NaOH性、耐KOH性、耐硫酸性、耐塩酸性の各試験は、得られた薄膜の形成された基板を各溶液中に浸漬し、その浸漬前後における膜の光学濃度の変化量(変化率)を測定したものである。ウェットエッチング性試験はCr金属に対する通常のエッチング溶液(硝酸第2セリウムアンモニウムを165gと、70%過塩素酸を42mlとを純水に溶解して1000mlとした溶液)を使用してエッチング処理した際

の速度を測定したもので、Moのみからなる薄膜のサンプル(No. TM-0)を基準とした場合のエッチング速度の相対比である。試験結果を表3、4及び図4~6に示す。尚、表3、4に示した各膜の光学濃度の変化量は全てマイナスであるが、数値は全て絶対値表示としている。

【0018】

【表3】

(5)

サンプル No.	初期 OD 平均値	耐水性 (純水) RT/24Hrs	耐 NaOH 性 5wt%NaOHaq 75°C/30min	耐 KOH 性 リムバ [※] 60°C/30min
TM-0	3.78	0.70(18.5)	0.70(18.6)	0.09(2.4)
TM-1	3.87	0.31(8.1)	0.71(18.3)	0.08(2.1)
TM-2	3.97	0.15(3.8)	0.79(20.0)	0.07(1.8)
TM-3	3.99	0.08(2.0)	0.57(14.3)	0.07(1.8)
TM-4	3.94	0.05(1.3)	0.54(13.7)	0.07(1.8)
TM-5	3.70	0.03(0.8)	0.45(13.5)	0.10(2.7)
TM-6	3.75	0.03(0.8)	0.35(9.4)	0.09(2.4)
TM-7	3.81	0.01(0.3)	0.35(9.2)	0.09(2.7)
TM-8	3.60	0.01(0.3)	0.17(4.7)	0.08(2.2)
TM-4(N4)	3.05	0.42(13.8)	溶解,剥離	0.05(1.7)
TM-4(N8)	2.11	0.38(17.9)	溶解,剥離	0.10(4.7)
TM-4(O5)	3.55	0.13(3.7)	1.08(30.4)	0.04(1.1)
TM-4(O10)	2.01	0.20(10.0)	0.54(26.9)	0.06(3.0)

※24wt% KOH 主成分のリムバ (剥離液)

【表4】

サンプル No.	耐硫酸性 96% H_2SO_4 50°C/30min	耐塩酸性 36% HCl 50°C/30min	ウェットエッチング [*] 性 Cr イッチャント, 20°C dip [エッチング [*] 速度比]
TM-0	0.01(0.3)	0.06(1.6)	765(Å/min)=1
TM-1	0.0 (0.0)	0.03(0.8)	1.07
TM-2	0.01(0.3)	0.03(0.8)	1.02
TM-3	0.01(0.3)	0.03(0.8)	1.02
TM-4	0.01(0.3)	0.02(0.5)	1.10
TM-5	0.0 (0.0)	0.04(1.1)	1.01
TM-6	0.01(0.3)	0.05(1.3)	0.986
TM-7	0.01(0.3)	0.05(1.5)	0.720
TM-8	0.01(0.3)	0.08(2.2)	0.206
TM-4(N4)	0.01(0.3)	0.03(1.0)	1.48
TM-4(N8)	0.03(1.4)	0.08(3.8)	2.78
TM-4(O5)	0.0 (0.0)	0.02(0.6)	1.47
TM-4(O10)	0.0 (0.0)	0.02(1.0)	5.20

【0019】表3, 4及び図4～6からわかるように、Ti濃度が高くなるにつれて耐水性及び耐NaOH性試験における変化率が小さくなり耐性が改善される。特にTi濃度が10原子%以上であるとその改善効果が大きい。しかし、Ti濃度が30原子%より多くなると、耐酸性に変化は見られないものの、ウェットエッチング性が急激に低下する。また、スパッタリングガス中に窒素ガスが含まれているTM-4(N4)及びTM-4(N8)では、耐水性及び耐NaOH性が悪化した。

【0020】上記同様に、スパッタリングによるMo-Ti合金(Mo:Ti=83:17)の薄膜形成におい

て、その成膜条件を表5に示すように変えて各種の薄膜を成膜した。

【表5】

9

サンプルNo. ガス流量比 (sccm)	
Ar/O ₂	
1	25 / 0
2	20 / 5
3	15 / 10
4	12 / 13
5	10 / 15

これらの薄膜について各波長(λ)における屈折率(n)と消衰係数(k)を膜面からの垂直入射光に対する分光反射率(R)と分光透過率(T)及び膜厚(d)の測定値を用いて所謂RT法によって求めた。測定結果を表6及び図7, 8に示す。

【0021】

【表6】

サンプルNo.	波長λ (nm)	屈折率n	消衰係数k
1	400	3.72	3.22
	550	3.81	3.37
	700	4.01	3.50
2	400	3.09	2.63
	550	3.58	2.82
	700	3.89	2.86
3	400	2.72	1.30
	550	3.37	1.25
	700	3.69	1.22
4	400	2.38	0.51
	550	2.79	0.42
	700	3.20	0.40
5	400	2.11	0.04
	550	2.29	0.00
	700	2.75	0.00

【0022】表6及び図7, 8に示すように、スッパリング時の酸素ガス濃度を制御することにより、屈折率や消衰係数を調整することができることがわかる。

【0023】また、図1に示すように、ガラス基板1上に、No.1の薄膜(膜厚:100nm)からなる遮光層

(6)

10

2を形成したブラックマトリクスを製造し、その反射率及び光学濃度を測定した。反射率の測定結果を図9に示す。また、図2に示すように、ガラス基板1上に、No.4の薄膜(43nm)からなる反射防止層3と、No.1の薄膜(100nm)からなる遮光層2とを積層してなる2層構成のブラックマトリクスを製造した。その反射率及び光学濃度を測定した。反射率の測定結果を図10に示す。これらの結果からわかるように、反射防止層を設けることにより、反射率を大きく低減できた。また、光学濃度はいずれのブラックマトリクスにおいても3.5以上を保ち、遮光性の高いものであった。さらに、この図10に示される反射率特性を発揮するブラックマトリクスであると、反射率が広い波長領域にわたってフラットであるので、反射防止層の厚さの変動に起因する薄膜干渉効果による色調変化が生じにくく、安定して光の反射を防止できる。

【0024】また、図3に示すように、ガラス基板1上に、順に、No.5の薄膜(45nm)からなる第1反射防止層3aとNo.3の薄膜(32nm)からなる第2反射防止層3bと、No.1の薄膜(100nm)からなる遮光層2とを積層してなる3層構成のブラックマトリクスを製造した。その反射率及び光学濃度を測定した。反射率の測定結果を図11に示す。このものであると、通常最も重要とされる波長が550nmの光に対しての反射率を特に低く抑えることができている。また、光学濃度は3.5以上を保ち、遮光性の高いものであった。

【0025】

【発明の効果】本発明のブラックマトリクスであると、高い遮光性を有し、しかも、高い耐水性、耐アルカリ性、耐酸性を発揮し、高い耐久性と良好なコントラスト及び高い解像度を発揮するカラーフィルタを実現することができる。しかも、汎用されているCr材料用のエッチング液を用いることができ、特殊なエッチング液を用いることなく製造できる上に、Crを用いないので環境上からも優れており、生産コストの削減を図ることもできる。また、反射防止層を有するものであると、これらの特長を活かしつつ、容易に反射率を大きく低減することができ、このブラックマトリクスを用いたカラーフィルタであると、表示品位のより高い表示装置が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のブラックマトリクスの一例を示す側断面図である。

【図2】 本発明のブラックマトリクスの他の例を示す側断面図である。

【図3】 本発明のブラックマトリクスの他の例を示す側断面図である。

【図4】 耐水性のTi依存性を示すグラフである。

【図5】 耐NaOH性のTi依存性を示すグラフである。

(7)

11

【図6】 エッチング速度比のTi依存性を示すグラフである。

【図7】 O₂ガス流量による屈折率変化を示すグラフである。

【図8】 O₂ガス流量による消衰係数変化を示すグラフである。

【図9】 1層構成のブラックマトリクスの一例の分光反射率特性を示すグラフである。

12

【図10】 2層構成のブラックマトリクスの一例の分光反射率特性を示すグラフである。

【図11】 3層構成のブラックマトリクスの一例の分光反射率特性を示すグラフである。

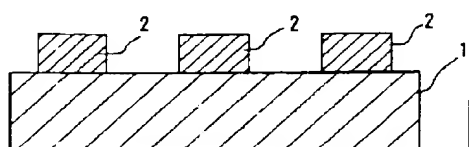
【符号の説明】

1 透明基板

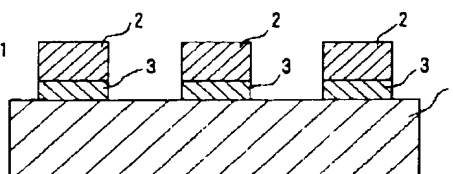
2 遮光層

3, 3a, 3b 反射防止層

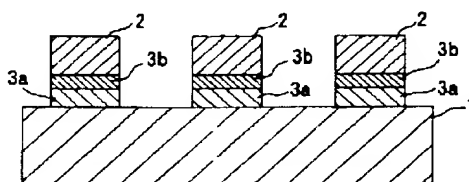
【図1】



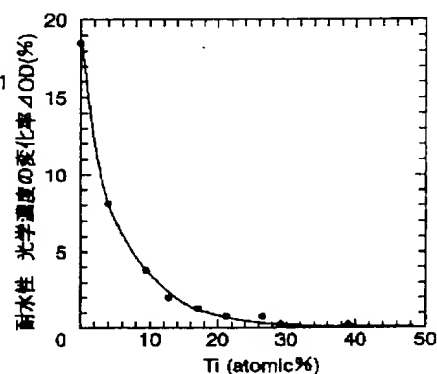
【図2】



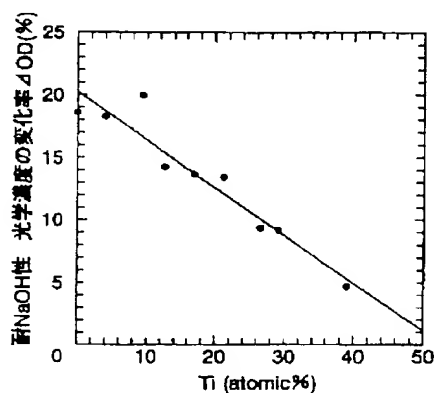
【図3】



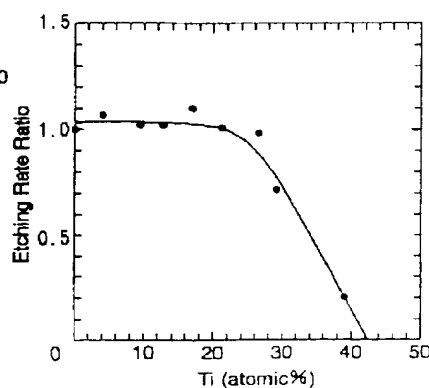
【図4】



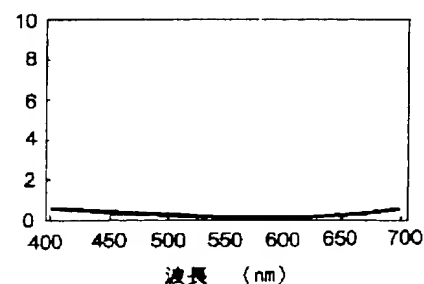
【図5】



【図6】

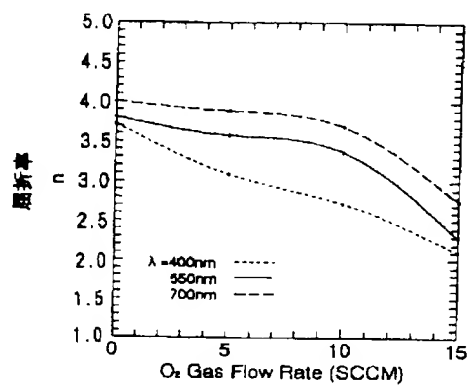


【図10】

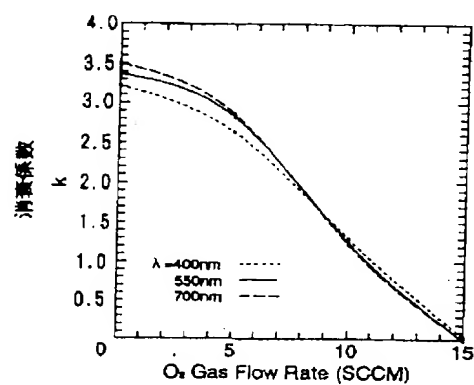


(8)

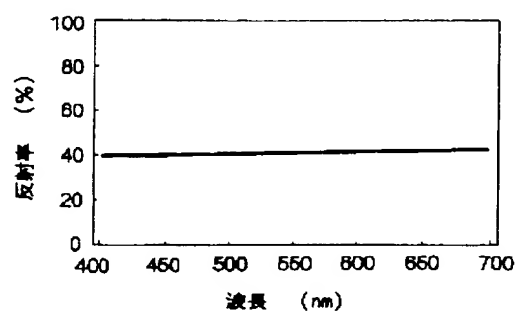
【図7】



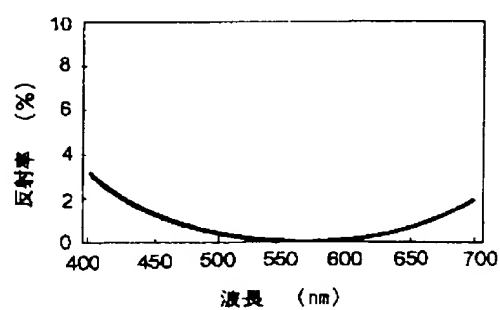
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 本多 智
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパッ
ク成膜株式会社内

(72)発明者 佐々木 貴英
埼玉県秩父市大字寺尾2804番地 アルパッ
ク成膜株式会社内

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] BURANKUSU characterized by having the shading layer which comes to contain molybdenum and titanium.

[Claim 2] BURANKUSU characterized by containing molybdenum, the shading layer which comes to contain titanium, and molybdenum and titanium, containing many oxygen rather than the aforementioned shading layer, and having an acid-resisting layer with the small extinction coefficient of an optical constant.

[Claim 3] BURANKUSU according to claim 1 or 2 characterized by the ratios of the molybdenum in the aforementioned shading layer and titanium being 90:10-65:35 (atomic-weight ratio).

[Claim 4] The black matrix characterized by the bird clapper from BURANKUSU of a publication at either of the aforementioned claims 1-3.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to BURANKUSU the black matrix especially used for the light filter of flat-panel displays (FPD), such as liquid crystal color display equipment, and for it

about a shading object.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the light filter is widely used in the field of many including liquid crystal display equipment. Usually, a light filter arranges the pixel of two or more colors, such as red, green, and blue, on a transparent substrate. In the light filter, in order to acquire the picture of good contrast, forming a black black matrix between each pixel is performed. This black matrix also demonstrates the effect which prevents the malfunction of the transistor used for the liquid crystal display of a TFT drive method. A black matrix is manufactured by forming a part for opening which prepared BURANKUSU which is the shading object of the shape of a thin layer uniformly formed on the substrate, subsequently performed etching processing etc. to this BURANKUSU, and removed BURANKUSU partially, and the residual portion which remains in a part for the opening complementary in the shape of a predetermined pattern. In addition, hereafter, since only the existence of whether to consider as the shape of a pattern in this way is different, BURANKUSU and a black matrix treat BURANKUSU and a black matrix as an equivalent, unless both are distinguished specially.

[0003] High shading nature is required of a black matrix, and it is needed for it that

the optical density (O. D.) of the transmitted light is 3.5 (0.03% or less of permeability) or more. For the reason, the thin film which consists of a metal or metallic compounds, such as chromium, nickel, and aluminum, is formed as BURANKUSU or a black matrix using the vacuum forming-membranes methods, such as a vacuum deposition and a spatter, etc. Especially, the monolayer thin film of the high chromium metal of shading nature is used widely. However, a metal thin film, especially a chromium thin film have a high reflection factor (about 50%), and when the light filter which used this metal thin film for the penetrated type liquid crystal display is carried and strong outdoor daylight carries out incidence to a light filter, they have the problem that display grace will fall remarkably. Then, in order to solve this problem, the antireflection film which consists of an oxide of chromium is formed in the front face of a transparent substrate at JP,8-29768,A, and the black matrix of the two-layer composition which carried out the laminating of the shading film which becomes the front face from a chromium metal is indicated further. Moreover, the black matrix of 3 lamination which prepared two kinds of antireflection films which make chromium a principal component, and the shading film which makes chromium a principal component on the transparent substrate is indicated by JP,8-36171.A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in production of the black matrix containing Cr mentioned above, the fault that Cr is eluted is in the etching reagent used for the wet etching in the pattern production process by the optical lithography. A great effort is needed for maintenance of a solution and management preferably on an environmental problem, and processing of waste fluid also takes great cost to especially Cr of 6 **. Then, although the black matrix using metallic materials other than Cr was studied variously, high shading nature like Cr and low reflection nature could not be demonstrated, or pattern processing by wet etching was not difficult, and, as for un-10 etc. minutes etc., and the metallic material suitable for the black matrix, chemicals-proof nature, such as acid resistance and alkali resistance, was not found out. For example, the black matrix in which the layer which becomes the front face of a transparent substrate from Mo compound, and the layer which consists of Mo and/or an Mo compound on it were formed is indicated by JP,8-220522,A. However, since the shading material which consists of this Mo has alkali resistance and weak water resistance, it is lacking in the resistance over the alkali solution and pure water which are used for the development of the resist in a lithography process, and

ablation, and can carry out durability to neither the pattern manufacturing process of a black matrix, nor the manufacturing process of a light filter.

[0005] Moreover, in addition to the problem of the reflection produced in the metal black matrix mentioned above, the black matrix made of a resin is proposed from viewpoints, such as productivity and environmental pollution. This applies on a substrate the resin solution which distributed the pigment, and it carries out pattern formation by optical lithography. However, it is difficult to raise pigment concentration as it is this black matrix made of a resin, and in order to obtain 3.5 or more optical density, thickness 1 micrometers or more is required. However, when such a thick black matrix was formed, the level difference arose on the surface of the light filter, flat nature was spoiled, and there was a problem that resolution will fall.

[0006] While this invention was made in order to solve the aforementioned technical problem, and it does not have a problem on environment and having resistance, such as opposite chemicals nature and water resistance, pattern production by Cr wet etching solution from the former is possible, it excels in productivity, and BURANKUSU which has high shading nature and the outstanding low reflection nature, and a black matrix are offered.

[0007]

[Means for Solving the Problem]
BURANKUSU of this invention has the shading layer which comes to contain molybdenum and titanium. Under the present circumstances, it is desirable to contain the molybdenum and titanium other than this shading layer, to contain many oxygen rather than a shading layer, and to also have an acid-resisting layer with the small extinction coefficient of an optical constant. As a shading layer, that whose ratios of molybdenum and titanium are 90:10-65:35 (atomic-weight ratio) is desirable. The black matrix of this invention consists of these BURANKUSU.

[0008]

[Embodiments of the Invention]
BURANKUSU and the black matrix of this invention come to have the shading layer which comes to contain molybdenum (Mo) and titanium (Ti) at least. This shading layer consists of alloys containing the simple substance of Mo or the compound, and the simple substance or compound of Ti. There is no Ti, and although chemicals-proof nature, such as water resistance and alkali resistance (especially waterproof sodium-oxide nature), is inferior in it being only Mo, such resistance improves by adding Ti. In order to fully demonstrate this resistance effect, as for Ti, it is desirable to carry out to more than 10 atom %. Moreover, since there is no Mo, the wet etching nature using Cr

wet etching solution currently used widely as it is only Ti falls and pattern processing becomes difficult, as for the composition ratio of Ti, it is desirable preferably to carry out to below 35 atom %. Therefore, as for the composition ratio (atomic %) of Mo and Ti, it is desirable that it is 90:10-65:35, and it is more desirable that it is 85:15-70:30.

[0009] Although this shading layer may be constituted only from Mo and Ti, it may contain other elements within limits which do not lose the feature of this invention. For example, alkali resistance can be raised more now by adding a zirconium (Zr) and a hafnium (Hf). As for these additives, it is desirable to carry out to below 10 atom %. In a light field, optical density can be kept or more at 3.5 as it is the black matrix which has the shading layer which makes this Mo and Ti a principal component, and shading nature high also as a less than 1-micrometer thin thin film is demonstrated. And since Cr is not needed, reduction of a synthetic manufacturing cost can also be aimed at desirably [an environment top]. And the light filter which demonstrates high water resistance, alkali resistance, and acid resistance, and demonstrates high endurance, good contrast, and high resolution is realizable.

[0010] Although a black matrix may be constituted only from a shading layer mentioned above, it is good also as

multilayer composition with other layers. In such a case, it is desirable to contain the acid-resisting layer with the extinction coefficient of an optical constant smaller than a shading layer. that is, only the shading layer 2 is formed on the transparent substrate 1, and good for it also considering this as a black matrix, as shown in drawing 1 -- as it carries out and is shown in drawing 2, it is shown in the black matrix of the two-layer composition of the acid-resisting layer 3 and the shading layer 2, and drawing 3 -- as -- the -- it is good also as the black matrix of 3 lamination of 2 acid-resisting layer 3b and the shading layer 2, or a thing of the multilayer composition. With the combination of various lamination, the reflection factor property as a black matrix can be changed.

[0011] As a small acid-resisting layer, the extinction coefficient of such an optical constant is the alloy film which made molybdenum and titanium the principal component like the shading layer, for example, and what this was made to contain oxygen further and made [more] the oxygen content than a shading layer is desirable. Since optical-constant $n-ik$ (n is a refractive index and k is an extinction coefficient) is changeable easily by increasing an oxygen content, the design of an acid-resisting layer is easy. In the wavelength of 550nm, as for the refractive index n of an acid-resisting

layer, it is desirable that it is less than 3.6, it is more desirable that it is 3.5 or less, as for an extinction coefficient k , it is desirable that it is less than 2.0, and it is more desirable that it is 1.5 or less. Moreover, it is possible to stop a reflection factor low widely in a light field as it is such an acid-resisting layer, and since most manufacture meanses of a shading layer can be diverted, manufacture efficiency is high, and the black matrix which has a shading layer and an acid-resisting layer by the low cost can be manufactured. Also in the acid-resisting layer which made this molybdenum and titanium the principal component, in order to make good water resistance, alkali resistance, acid resistance, wet etching nature, etc., as for the composition ratio, it is desirable to be referred to as Mo:Ti=90:10-65:35 (atomic-weight ratio).

[0012] In preparing a shading layer and an acid-resisting layer, in order to protect from a glass-substrate side the reflection of light which carried out incidence, an acid-resisting layer is arranged to a glass-substrate side. Moreover, in preparing two or more acid-resisting layers, in order to protect from a glass-substrate side the reflection of light which carried out incidence, a layer with a more small extinction coefficient is arranged to the direction near a glass substrate. Although water resistance and alkali resistance tend to fall by including

oxygen in a layer, after membrane formation of a shading layer, a shading layer is ***** as a protective layer, and the resistance as a shading layer is not needed. Although an acid-resisting function is made into the thing within the limits fully secured in those shading functional rows, the thinner possible one can make acid-resisting layer thickness a flat light filter, and interference with a pixel can reduce it in these shading layer row, and it can raise resolution to it.

[0013] Manufacture of formation and BURANKUSU of an acid-resisting layer, or a black matrix is easily made by the shading layer row by applying the well-known sputtering method and the well-known photo lithography method. Although he does adjustment of the composition ratio of Ti and Mo by adjusting the composition ratio of a sputtering target, do also by adjusting the voltage which uses Ti target and Mo target separately and is impressed to each, and controlling membrane formation speed. Although it is appropriate for the sputtering gas at the time of formation of an acid-resisting layer to use the mixed gas of inert gas, such as Ar gas, and O₂ gas in order to include oxygen in an acid-resisting layer, the gas which contains O besides O₂, for example, CO₂ gas etc., is also applicable. Adding N₂, NO, and CH₄ grade as reactant gas in Ar gas can also adjust the optical constant of an acid-resisting layer

to the shading layer row obtained. However, if N is included in reactant gas, although manufacture of an oxide film will become easy, when N is contained in a layer, it is in the inclination for water resistance and alkali resistance to fall. Moreover, the optical constant of an acid-resisting layer can be adjusted to a shading layer row also by methods other than adjustment of the reactant gas at the time of sputtering. For example, it is good also by carrying out sputtering, using the alloy of elements, such as carbon, copper, a niobium, a tungsten, and platinum, and molybdenum or titanium as a target. The formation conditions of an acid-resisting layer are adjusted to these shading layer row so that performance balance, such as not only an optical constant but water resistance, chemicals-proof nature, etching nature, etc., may not be broken down.

[0014]

[Example] The composition ratio of Ti and Mo was changed into various values, the thin film was formed, and it examined [thin film / which was obtained / the] about water resistance, NaOH-proof nature, KOH-proof nature, sulfuric-acid-proof nature, hydrochloric-acid-proof nature, and wet etching nature. The thin film was what was formed on the glass substrate by the sputtering method, it prepared Ti target and Mo target, changed the voltage

impressed to each, and formed the thin film of various kinds of composition ratios shown in Table 1 by adjusting membrane formation speed. Argon gas was used as sputtering gas (Ar:25sccm, 0.48Pa).

[0015]

[Table 1]

サンプルNo.	ICP分析結果 (原子%)	
	Ti	Mo
TM-0	0.0	100.0
TM-1	4.0	96.0
TM-2	9.4	90.6
TM-3	12.7	87.3
TM-4	17.0	83.0
TM-5	21.2	78.8
TM-6	26.5	73.5
TM-7	29.1	70.9
TM-8	39.0	61.0

[0016] moreover, the composition ratio of Mo and Ti -- TM-4 -- being the same (Mo:Ti=83:17) -- it carries out and the examination with the same said of what changed sputtering gas as shown in Table 2 was performed

[Table 2]

サンプルNo.	スパッタリングガス (比率 (sccm))
TM-4 (N4)	Ar + N ₂ (21 : 4)
TM-4 (N8)	Ar + N ₂ (17 : 8)
TM-4 (O3)	Ar + O ₂ (20 : 5)
TM-4 (O15)	Ar + O ₂ (15 : 10)

[0017] Each examination of water resistance, NaOH-proof nature,

KOH-proof nature, sulfuric-acid-proof nature, and hydrochloric-acid-proof nature is immersed into each solution in the substrate in which the obtained thin film was formed, and measures the variation (rate of change) of the optical density of the film before and behind the being immersed. The wet etching sex test is what measured the speed at the time of carrying out etching processing using the usual etching solution (solution which dissolved 42ml for 165g and 70% perchloric acid in pure water, and set the 2nd cerium ammonium of a nitric acid to 1000ml) to Cr metal, and is the relative ratio of the etch rate at the time of being based on the sample (No.TM-0) of the thin film which consists only of Mo. A test result is shown in Tables 3 and 4 and drawing 4 -6. In addition, although all the variation of the optical density of each film shown in Tables 3 and 4 is minus, all numeric values are considered as the absolute value display.

[0018]

[Table 3]

サンプル No.	初期 OD 平均値	耐水性 (純水) RT/24Hrs	耐 NaOH 性 5wt%NaOH aq 75°C/30mins	耐 KOH 性 14-N ⁺ 60°C/30mins
TM-0	3.78	0.70(18.5)	0.70(18.6)	0.09(2.4)
TM-1	3.87	0.31(8.1)	0.71(18.3)	0.08(2.1)
TM-2	3.97	0.15(3.8)	0.79(20.0)	0.07(1.8)
TM-3	3.99	0.08(2.0)	0.57(14.3)	0.07(1.8)
TM-4	3.94	0.05(1.3)	0.54(13.7)	0.07(1.8)
TM-5	3.70	0.03(0.8)	0.45(13.5)	0.10(2.7)
TM-6	3.75	0.03(0.8)	0.35(9.4)	0.09(2.4)
TM-7	3.81	0.01(0.3)	0.35(9.2)	0.09(2.7)
TM-8	3.60	0.01(0.3)	0.17(4.7)	0.08(2.2)
TM-4(N4)	3.05	0.42(13.8)	溶解, 剥離	0.05(1.7)
TM-4(N8)	2.11	0.38(17.9)	溶解, 剥離	0.10(4.7)
TM-4(O5)	3.55	0.13(3.7)	1.08(30.4)	0.04(1.1)
TM-4(O10)	2.01	0.20(10.0)	0.54(26.9)	0.06(3.0)

※24wt% KOH 主成分のリムーバ (剥離液)

[Table 4]

サンプル No.	耐硫酸性 96% H ₂ SO ₄ 50°C/30min	耐塩酸性 36% HCl 50°C/30min	ウェットエタング性 Cr エタント, 20°C [エタング速度比]
TM-0	0.01(0.3)	0.06(1.6)	765(A/min)=1
TM-1	0.0 (0.0)	0.03(0.8)	1.07
TM-2	0.01(0.3)	0.03(0.8)	1.02
TM-3	0.01(0.3)	0.03(0.8)	1.02
TM-4	0.01(0.3)	0.02(0.5)	1.10
TM-5	0.0 (0.0)	0.04(1.1)	1.01
TM-6	0.01(0.3)	0.05(1.3)	0.986
TM-7	0.01(0.3)	0.05(1.5)	0.720
TM-8	0.01(0.3)	0.08(2.2)	0.206
TM-4(N4)	0.01(0.3)	0.03(1.0)	1.48
TM-4(N8)	0.03(1.4)	0.08(3.8)	2.78
TM-4(O5)	0.0 (0.0)	0.02(0.6)	1.47
TM-4(O10)	0.0 (0.0)	0.02(1.0)	5.20

[0019] The rate of change in water resistance and the NaOH-proof sex test becomes small, and resistance is improved as shown in Tables 3 and 4 and drawing 4 -6 and Ti concentration becomes high. The improvement effect is large in especially Ti concentration being more than 10 atom %. However, if Ti concentration increases more than 30 atom %, although change is not looked at by acid resistance, wet etching nature will fall rapidly. Moreover, in TM-4 (N4) by which nitrogen gas is contained in sputtering gas, and TM-4 (N8), water resistance and NaOH-proof nature got worse.

[0020] Like the above, in thin film formation of the Mo-Ti alloy (Mo:Ti=83:17) by sputtering, the membrane formation condition was changed, as shown in Table 5, and various kinds of thin films were formed.

[Table 5]

サンプルNo. ガス流量比 (sccm)	
Ar/O ₂	
1	25 / 0
2	20 / 5
3	15 / 10
4	12 / 13
5	10 / 15

It asked for the refractive index (n) and extinction coefficient (k) in each wavelength (lambda) by the so-called radiographic method using the measured value of the spectral reflectance (R) to the vertical-incidence light from a film surface, spectral transmittance (T), and thickness (d) about these thin films. A measurement result is shown in Table 6 and drawing 7, and 8.

[0021]

[Table 6]

サンプルNo.	波長λ (nm)	屈折率n	消滅係数k
1	400	3.72	3.22
	550	3.81	3.37
	700	4.01	3.50
2	400	3.09	2.63
	550	3.58	2.82
	700	3.89	2.86
3	400	2.72	1.30
	550	3.37	1.25
	700	3.69	1.22
4	400	2.38	0.51
	550	2.79	0.42
	700	3.20	0.40
5	400	2.11	0.04
	550	2.29	0.00
	700	2.75	0.00

[0022] As shown in Table 6 and drawing 7, and 8, by controlling the oxygen gas concentration at the time of a SUPPATA ring shows that a refractive index and an extinction coefficient can be adjusted.

[0023] Moreover, as shown in drawing 1, the black matrix in which the shading layer 2 which consists of a thin film (thickness : 100nm) of No.1 was formed on the glass substrate 1 was manufactured, and the reflection factor and optical density were measured. The measurement result of a reflection factor is shown in drawing 9. Moreover, as shown in drawing 2, the black matrix of the two-layer composition which comes to carry out the laminating of the acid-resisting layer 3 which consists of a thin film (43nm) of No.4 on a glass substrate 1, and the shading layer 2 which consists of a thin film (100nm) of No.1 was manufactured. The reflection factor and optical density were measured. The measurement result of a reflection factor is shown in drawing 10. The reflection factor has been greatly reduced by preparing an acid-resisting layer so that these results might show. Moreover, optical density maintained 3.5 or more also in which black matrix, and its shading nature was high. Furthermore, since a reflection factor is it a flat that it is the black matrix which demonstrates the reflection factor property shown in this drawing 10 over a latus wavelength

field, it is hard to be generated, and the color tone change by the thin film interference effect resulting from change of acid-resisting layer thickness is stabilized, and can prevent reflection of light.

[0024] Moreover, as shown in drawing 3, the black matrix of 3 lamination which comes to carry out the laminating of 2nd acid-resisting layer 3b which consists of 1st acid-resisting layer 3a which consists of a thin film (45nm) of No.5, and a thin film (32nm) of No.3, and the shading layer 2 which consists of a thin film (100nm) of No.1 to order was manufactured on the glass substrate 1. The reflection factor and optical density were measured. The measurement result of a reflection factor is shown in drawing 11. The reflection factor to the light whose wavelength made usually the most important to it being this thing is 550nm can be stopped especially low. Moreover, optical density maintained 3.5 or more and its shading nature was high.

[0025]

[Effect of the Invention] The light filter which has high shading nature as it is BURANKUSU and the black matrix of this invention, moreover demonstrates high water resistance, alkali resistance, and acid resistance, and demonstrates high endurance, good contrast, and high resolution is realizable. And since it can manufacture upwards, without being able to use the etching reagent for Cr

material currently used widely, and using a special etching reagent and Cr is not used, it excels also from environment, and curtailment of a production cost can also be aimed at. Moreover, harnessing these features as it is what has an acid-resisting layer, a reflection factor can be reduced greatly easily and higher display of display grace is realized as it is a light filter using this black matrix.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional side elevation showing an example of the black matrix of this invention.

[Drawing 2] It is the sectional side elevation showing other examples of the black matrix of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional side elevation showing other examples of the black matrix of this invention.

[Drawing 4] It is the graph which shows waterproof Ti dependency.

[Drawing 5] It is the graph which shows the Ti dependency of NaOH-proof nature.

[Drawing 6] It is the graph which shows the Ti dependency of an etch-rate ratio.

[Drawing 7] It is the graph which shows the refractive-index change by O₂ quantity of gas flow.

[Drawing 8] It is the graph which shows the extinction coefficient change by O₂ quantity of gas flow.

[Drawing 9] It is the graph which shows

the spectral-reflectance property of an example of bra KUMMATORIKUSU of 1 lamination.

[Drawing 10] It is the graph which shows the spectral-reflectance property of an example of bra KUMMATORIKUSU of two-layer composition.

[Drawing 11] It is the graph which shows the spectral-reflectance property of an example of bra KUMMATORIKUSU of 3 lamination.

[Description of Notations]

1 Transparent Substrate

2 Shading Layer

3, 3a, 3b Acid-resisting layer